

Никитин И. А., Бородин К. И.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ ПО СТРУКТУРНО НЕЭКВИВАЛЕНТНЫМ ПОЗИЦИЯМ В МЕТЕОРИТАХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

Аннотация. Определен качественный и количественный состав метеорита Бурса, найдены заселенности структурно неэквивалентных позиций в фазах. Найдены уравнения для клинопироксенов.

Ключевые слова: дифрактограмма, метеорит Бурса, рентгеноструктурный анализ, клинопироксен.

Abstract. The qualitative and quantitative composition of the Bursa meteorite was determined, and populations of structurally nonequivalent positions in phases were found. Equations for clinopyroxenes are defined.

Keywords: diffractogram, Bursa meteorite, X-ray structure analysis, clinopyroxene.

Введение

Во многих материалах, содержащих железо, его атомы могут находиться в нескольких структурно неэквивалентных позициях. В таких породообразующих минералах как оливин и пироксен ионы железа при изоморфном замещении, в основном магния и кальция, находятся в центре кислородных октаэдров, имеющих различную степень симметрии. Распределение железа по структурно неэквивалентным позициям может быть упорядоченным и неупорядоченным в зависимости от тепловых условий образования минерала. В связи с этим исследование катионного упорядочения железа перспективно с точки зрения создания геологических термометров в различных диапазонах температур.

Исследование распределения катионов по структурно неэквивалентным позициям в материалах метеоритного происхождения методом рентгеновской дифрактометрии стало возможным благодаря большим возможностям современной вычислительной техники.

Оливины представляют собой непрерывный ряд твердых растворов от фаялита (Fe_2SiO_4) до форстерита (Mg_2SiO_4). Количество других замещающих химических элементов очень мало.

Пироксены, как и оливины, являются основными породообразующими материалами, широко распространены в земной коре, метеоритах и лунных породах. Непрерывные цепочки кремнекислородных тетраэдров и октаэдрические пустоты, в которых расположены ионы Fe, Mg и Ca, составляют

структуру пироксенов. Октаэдры M1 почти правильной формы, а октаэдры M2 сильно искажены. [1,2]

Пироксены гораздо более склонны к изоморфным замещениям, чем оливины, и имеют большое количество разновидностей минералов, образуя две модификации – ромбическую $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ и моноклинную $(\text{Mg,Fe,Ca})\text{SiO}_3$.

Основные сведения об объекте

Обычно метеориты называют в честь местности, куда они упали. Исследуемый фрагмент был найден в городе Бурса, что в Турции, в 1946 году, поэтому он так и называется. Два больших и два маленьких камня были извлечены и получены музеем в Бурсе. Метеорит относится к L5-хондритной геохимической группе (Рисунок 1). Оливин и низкокальциевый пироксен являются основными минералогическими составляющими метеорита и сопровождаются меньшим количеством Fe-Ni металла и троилита.

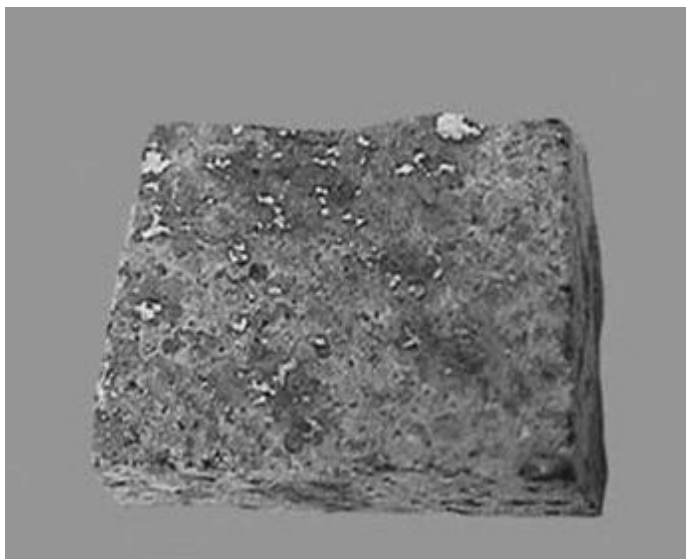


Рисунок 1 – Фрагмент метеорита Бурса

L-группа обычных хондритов (относительно низкое содержание железа в общем количестве) является самой большой группой засекреченных метеоритных падений и составляет приблизительно 45% хорошо классифицированных метеоритных падений. Петрологический тип L5 составляет примерно 20% группы. Как известно, вакантные узлы в кристалле и атомы, внедренные в междоузлия основной решетки, являются точечными дефектами. Даже малые примеси другого элемента в кристалле могут приводить к значительному изменению его физических свойств Растворимость и взаимная растворимость в твердых растворах внедрения подробно анализировались. [8-10]

Рентгеновский фазовый анализ

Метод рентгеновского фазового анализа основан на том, что кристаллическая решётка фаз для рентгеновских лучей является дифракционной (Рисунок 2). Изучаемый объект помещается в дифрактометр, а на экране компьютера создается дифрактограмма.

Для появления дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решётке необходимо, чтобы выполнялось условие Вульфа-Брэгга:

$$2d \sin\vartheta = n\lambda, \quad (1)$$

где d – межплоскостное расстояние, с атомами которых взаимодействуют рентгеновские лучи; ϑ – угол дифракции или угол отражения; n – порядок дифракционного максимума; λ – длина волны рентгеновских лучей.

Если использовать порошок или мелкокристаллический материал с хаотически расположенными кристалликами, то при взаимодействии монохроматических рентгеновских лучей с ним для каждого сорта плоскостей всегда найдётся определённое число кристалликов, которые отражают лучи. При этом под углом ϑ будет наблюдаться дифракционный максимум (или рефлекс) для данного сорта плоскостей. [6,7]

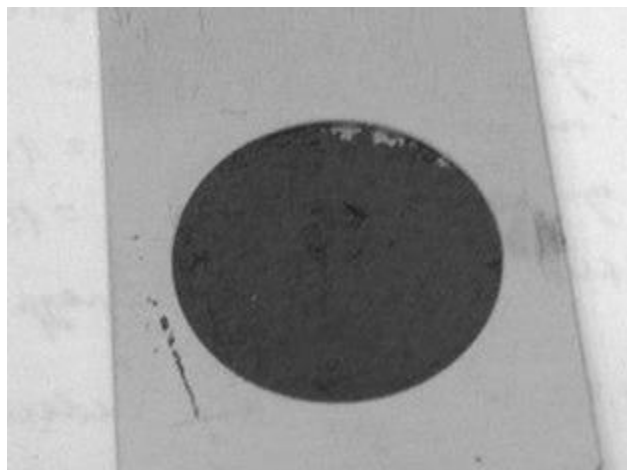


Рисунок 2 – Образец, приготовленный из фрагмента метеорита

Обработка экспериментальных данных

Исследование фазового состава образцов выполнялось на дифрактометре X'PERT PRO MPD с быстродействующим твердотельным детектором PIXCEL в медном излучении ($\text{Cu K}\alpha$, 1.5406 Å), с никелевым фильтром на вторичном пучке.

Использование быстродействующего твердотельного детектора с шириной активной зоны регистрации 3,154° позволило существенно сократить время

съемки дифрактограммы, не снизив при этом ее качества. Это твердотельный детектор 2-го поколения, разработанный как для традиционных, так и для специальных задач рентгеновской дифрактометрии.

Детектор PIXCEL состоит из 65 тысяч чувствительных элементов (пикселей), размер каждого из которых составляет 55x55 микрон. Все чувствительные элементы имеют индивидуальные циклы счетной загрузки, что обеспечивает огромный динамический диапазон счета (более 25 миллионов импульсов в секунду для каждой линии пикселей), поэтому использование детектора PIXCEL позволяет проводить рентгенно-фазовый анализ с высокой скоростью при сохранении качества дифрактограмм, а также работать с гигроскопичными веществами.

- диапазон угла отражения, 2θ : $12^{\circ} - 85^{\circ}$
- шаг сканирования, 2θ : $0,013^{\circ}$
- время на 1 шаг: 300 секунд.

Определение фазового состава Бурсы было проведено методом рентгеновского фазового анализа на дифрактометре X'PERT PRO MRD. Данные о возможных фазах были взяты из 1.

Обработка исходной дифрактограммы и уточнение модели проходило в компьютерной программе X'Pert HighScore Plus. Важным шагом для выполнения задачи стало определение фона и подгонка расчётного профиля к экспериментальной дифрактограмме. Из углового положения пиков и их относительных интенсивностей был сделан вывод о качественном фазовом анализе Бурсы. Далее было определено количественное содержание фаз в образце, т.е. проведен количественный фазовый анализ на основе метода полнопрофильного анализа Ритвельда.

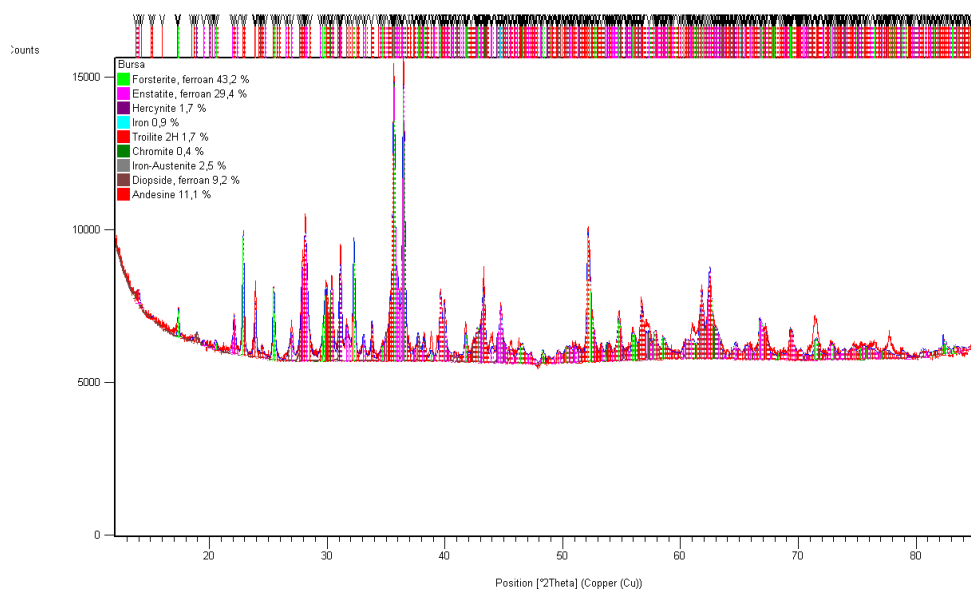


Рисунок 3. Обработанная дифрактограмма

Как видно из изображения 3, метеорит Бурса обладает таким фазовым составом: оливин (Forsterite, ferroan) – 43,2%; ортопироксен (Enstatite, ferroan) – 29,4%; клинопироксен (Diopside, ferroan) – 9,2%; анортит (Andesine) – 11,1%; тенит (Iron-Austenite) – 2,5%; камасит (Iron) – 0,9%; троилит (Troilite 2H) – 1,7%; герцинит (Hercynite) – 1,7%; хромит (Chromite) – 0,4%.

Целью всей работы было исследование распределения катионов по структурно неэквивалентным позициям. Структурно неэквивалентные позиции M1 и M2 имеют только 3 фазы: оливин, ортопироксен и клинопироксен. Заселенности позиций были определены в соответствии с правилом Вегарда по периодам решётки фаз, которые были получены при уточнении модели.

Существуют уравнения как для определения общего содержания железа в определённой фазе (2х), так и для определения содержания железа в отдельных неэквивалентных позициях. Далее рассмотрим нахождение заселённостей M1 и M2 у оливина (Рис. 4), ортопироксена (Рис. 5) и клинопироксена (Рис. 6).

a [Å]	10,271320
b [Å]	6,010311
c [Å]	4,773619

Рисунок 4 – Параметры решётки оливина

Получив значения 2х для всех параметров и взяв среднее из них, у нас получился такой результат: $2x = 0,53$. Зная общее содержание, поставили одинаковые значения для M1 и M2 и начали варьировать все параметры всех фаз. После этого содержание железа в M1 и M2 изменилось. Этот цикл повторялся до тех пор, пока их сумма не оказалась равна 0,53. Получилось, что $x_{M1} = 0,21$; $x_{M2} = 0,32$.

Ортопироксен имеет химическую формулу $(FeMg)_2Si_2O_6$. В отличие от случая оливина, для ортопироксена сразу были найдены уравнения по нахождению содержания железа в позициях M1 и M2, т.е. не обязательно необходимо знать общее содержание железа. Для анализа были взяты данные из статьи. 6

a [Å]	18,285700
b [Å]	8,875702
c [Å]	5,202279

Рисунок 5 – Параметры решётки ортопироксена

Проделав те же действия, что и с оливином получили такие результаты:
 $x_{M1} = 0,087$, $x_{M2} = 0,403$.

Клинопироксен имеет химическую формулу $(FeMgCa)_2Si_2O_6$. Уравнения для определения заселённостей позиций M1 и M2 были неизвестны, поэтому сначала предстояло получить их. Для анализа взяли данные из статьи 8.

В конечной модели установились такие параметры:

a [E]	9,791351
b [E]	8,924976
c [E]	5,258625
alpha [°]	90,000010
beta [°]	105,7257...
gamma [°]	90,000010

Рисунок 6 – Параметры решётки клинопироксена

Подставляя значения параметров в уравнения, получили:

$$\begin{array}{llll}
 2x(a) = 0,726 & 2x(b) = 0,276 & 2x(c) = 1,429 & 2x(\beta) = 0,796 \\
 x_{M1}(a) = 0,635 & x_{M1}(b) = 0,119 & x_{M1}(c) = 0,308 & x_{M1}(\beta) = 0,711 \\
 x_{M2}(a) = 0,08 & x_{M2}(b) = 0,204 & x_{M2}(c) = 0,269 & x_{M2}(\beta) = 0,07
 \end{array}$$

Если для проверки сложить x_{M1} и x_{M2} , то получится, что для параметров b и c значения $2x$ и $(x_{M1} + x_{M2})$ сильно различаются, поэтому можно предположить, что эти параметры не подходят для оценки содержания железа в клинопироксене. Рассматривать можно только a и β . В итоге получились такие числа: $x_{M1} = 0,673$; $x_{M2} = 0,075$. Если посмотреть на табличные данные, то можно увидеть, что такие значения параметров и заселённостей приблизительно относятся к образцу 10. [11,12]

Заключение

В данной работе перед нами стояла задача определить качественный и количественный состав Бурсы, а затем найти заселённости структурно неэквивалентных позиций в фазах, где таковые имеются.

Метеорит Бурса обладает таким фазовым составом: оливин – 43,2%; ортопироксен – 29,4%; клинопироксен – 9,2%; анортит – 11,1%; тенит – 2,5%; камасит – 0,9%; троилит – 1,7%; герцинит – 1,7%; хромит – 0,4%.

Структурно неэквивалентными позициями обладают фазы оливина, ортопироксена и клинопироксена. Для оливина и ортопироксена уравнения уже

были известны. Для них получилось такое содержание железа в позициях M1 и M2:

- Оливин – $x_{M1} = 0,21$; $x_{M2} = 0,32$.
- Ортопироксен – $x_{M1} = 0,087$; $x_{M2} = 0,403$.

Основную часть работы составило нахождение уравнений для клинопироксенов, так как они не были известны. В итоге получились такие значения содержания железа:

- $x_{M1} = 0,673$;
- $x_{M2} = 0,075$.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема «Сплавы») Г.р.№ АААА-А19-119070890020-3

Библиографический список

1. Heuer M. The determination of site occupancies using a new strategy in Rietveld refinements / M. Heuer // Journal of Applied Crystallography. – 2001. – Vol. 34. – P. 271.
2. O'Connor B. H. Development of MgO ceramics standards for x-ray and neutron line broadening assessments / B. H. O'Connor, S. Pratapa // Advances in X-ray Analysis. – 2002. – Vol. 45. – P. 158–165.
3. Borodin K. I. The mutual solubility of the binary interstitial solutions / K. I. Borodin, V. A. Volkov // AIP Conference Proceedings. – 2018. – Vol. 2015, Is. 1. – P. 020012(1–4).
4. Бородин К. И. Растворимость газов в кристаллах с учетом взаимодействия между примесными атомами / К. И. Бородин, В. А. Волков // Журнал технической физики. – 2020. – Т. 90, вып. 4. – С. 609–611.
5. Borodin K. I. Solubility of Gases in Crystals Regarding Interaction between Impurity Atoms / K. I. Borodin, V. A. Volkov // Technical Physics. – 2020. – Vol. 65. – P. 584–586.
6. Zema M. Order-disorder kinetics in orthopyroxene with exsolution products / M. Zema, M. Chiara Domeneghetti, V. Tazzoli // American Mineralogist. – 1999. – Vol. 84. – P. 1895–1901.
7. Sharygin V. V. Mineralogy of Olivine-Hosted Inclusions from the Omolon Pallasite / V. V. Sharygin, S. V. Kovyazin, N. M. Podgornykh // 37th LPSC Roommate Search Form. – 2006. – Vol. 1235. – URL: https://www.researchgate.net/publication/252191122_Mineralogy_of_Olivine-hosted_Inclusions_from_the_Omolon_Pallasite (accessed: 13/02/2020).
8. Influence of magma composition and oxygen fugacity on the crystal structure of C2/c clinopyroxenes from a basalt-pantellerite suite / C. Carbonin, A. Dal Negro,

- S. Ganeo, E. M. Piccirillo // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1991. – Vol. 108, Is. ½. – P. 34–42.
9. Calcio-olivine γ -Ca₂SiO₄: I. Rietveld refinement of the crystal structure / E. R. Gobechiya, N. A. Yamnova, A. E. Zadov, V. M. Gazeev // Kristallografiya. – 2008. Vol. 53. – P. 437–441.
10. Систематизация записей (карточек) в базах данных ICDD+PDF [Картотека ICDD (PDF2), Международный центр дифракционных данных (ICDD), 2003] // Базы данных для рентгеновского фазового анализа. – URL: <https://studfile.net/preview/7897307/page:27/> (accessed: 13.02.2020).
11. Ковба Л. М. Рентгенография в неорганической химии / Л. М. Ковба ; Моск. гос. ун-т. – Москва : Изд-во МГУ, 1991. – 254 с. – ISBN 5-211-01630-0.
12. Ковба Л. М. Рентгенофазовый анализ / Л. М. Ковба, В. К. Трунов ; Моск. гос. ун-т. – Москва : Изд-во МГУ, 1976. – 232 с.